

## Microestrutura Porosa do Porcelanato Polido – Parte 2: Efeito do Tamanho de Partículas de Feldspato e Argila sobre o Manchamento

Helton José Alves<sup>a</sup>, Fábio Gomes Melchades<sup>a</sup>, Anselmo Ortega Boschi<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Laboratório de Revestimentos Cerâmicos – LaRC, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Rod. Washington Luiz, Km 235, CEP 13574-970, São Carlos, SP, Brasil  
\*e-mail: daob@ufscar.br

**Resumo:** Este trabalho apresenta os resultados de um estudo que investigou o efeito da distribuição de tamanhos de partículas (DTP) do feldspato e da argila que compõem uma massa padrão de porcelanato técnico, sobre a formação de poros do compacto verde e do produto final, utilizando a resistência ao manchamento como parâmetro de avaliação da porosidade superficial. Para isso, o feldspato e a argila foram moídos em distintas condições, sendo provocadas as alterações desejadas em suas DTPs. Os resultados obtidos revelam que pequenas alterações nas condições de moagem destas matérias-primas são capazes de alterar significativamente a microestrutura porosa do material e a resistência ao manchamento do produto polido.

**Palavras-chave:** resistência ao manchamento, porcelanato, porosidade, feldspato, argila.

### 1. Introdução

Na Parte I deste trabalho (publicada no último número da Revista Cerâmica Industrial), foi apresentado o efeito da distribuição de tamanhos de partículas (DTP) de uma massa padrão de porcelanato técnico sobre a porosidade do produto antes e após a sinterização. Verificou-se que o uso de distintas curvas de DTP (obtidas por variações no tempo de moagem da massa) provoca alterações no perfil de poros do material sinterizado, o que interfere diretamente sobre as propriedades estéticas do produto como o manchamento da superfície polida<sup>1</sup>.

A formulação de uma massa de porcelanato técnico é baseada no uso de matérias-primas que devem conferir a plasticidade exigida para a obtenção do compacto verde e o grau de fusibilidade necessário para que o produto atinja as propriedades desejadas. As principais matérias-primas utilizadas neste tipo de formulação são argilas de cor de queima branca e feldspatos sódicos e/ou sódico-potássicos. Como cada matéria-prima atua de maneira distinta sobre a evolução da microestrutura do produto, para alcançar o maior domínio das variáveis envolvidas no processo, torna-se imprescindível conhecer a contribuição oferecida por cada uma.

Dessa forma, o principal objetivo da Parte II do trabalho foi avaliar o potencial individual das principais matérias-primas do porcelanato técnico sobre a formação de poros e a tendência ao manchamento. O estudo abordou a relação entre a DTP do feldspato e da argila, as características dos poros do compacto verde, a eliminação destes durante a sinterização e a facilidade de remoção das manchas da superfície polida.

### 2. Materiais e Métodos

Vários procedimentos e métodos utilizados neste trabalho foram apresentados na Parte I, sendo aplicados ao estudo envolvendo a massa padrão STD (a mesma empregada neste)<sup>1</sup>.

Dessa forma, o presente artigo trata de evidenciar somente os ensaios complementares relacionados à moagem do feldspato e da argila, bem como, o método de mistura de suspensões. Como pode ser visto na Tabela 1, a massa padrão STD é composta por 51,5% de Feldspato e 18,4% (em massa) de Argila I.

#### 2.1. Moagem do feldspato e da argila

A metodologia aplicada nesta fase do trabalho foi dividida em três etapas:

Etapa 1: o Feldspato e a Argila I foram moídos individualmente nas mesmas condições da massa padrão STD, como detalhado no item 2.1. da Parte I do trabalho, utilizando três tempos de moagem distintos (21,0 min, 18,5 min e 12,5 min para o Feldspato e 16,0 min, 10,5 min e 6,5 min para a Argila I) para a obtenção de diferentes resíduos na peneira ASTM #325. As suspensões resultantes foram analisadas quanto à densidade aparente ( $\rho_s$ ), densidade absoluta dos sólidos ( $\rho_R$ ), resíduo de moagem em peneira ASTM #325 e DTP.

Etapa 2: paralelamente, outras duas suspensões de STD foram preparadas sem apresentar o Feldspato e a Argila I em suas composições, sendo denominadas F1 e F2, respectivamente. Para isso, a composição de STD foi alterada através da exclusão dessas matérias-primas, necessitando ser rebalanceada, mantendo as proporções observadas originalmente entre os demais componentes iniciais, conforme mostra a Tabela 1. F1 e F2 foram moídas durante o tempo de 12,0 min e 14,0 min, respectivamente, para que o resíduo obtido na peneira ASTM #325 pudesse ser inferior a 0,5%, ou seja, próximo ao resíduo da massa padrão STD (de uso industrial). Os valores de  $\rho_s$  e  $\rho_R$  também foram determinados em F1 e F2.

Etapa 3: uma vez obtidas as suspensões de Feldspato e Argila I nas condições de moagem descritas na Etapa 1, o procedimento adotado consistiu em misturá-las individualmente às respectivas suspensões F1 e F2, através de uma adição volumétrica quantitativa, na qual a formulação inicial de STD deveria ser reproduzida (Tabela 1). Neste sentido, os cálculos foram feitos com base na Equação 1, onde  $M_S$  é a massa seca de sólidos presente em um determinado volume  $V_S$  de suspensão.

$$M_S = V_S \cdot \rho_R \left( \frac{\rho_S - 1}{\rho_R - 1} \right) \quad (1)$$

Assim, conhecendo a massa de sólidos num determinado volume de suspensão, foi possível determinar os volumes necessários de cada suspensão que deveriam ser misturados para que a formulação inicial de STD fosse reproduzida.

Antes e depois de cada mistura volumétrica as suspensões foram mantidas sob agitação mecânica durante 15 min, utilizando uma rotação de 800 rpm. Na sequência, uma parte do volume das suspensões foi analisada em relação à DTP. Os volumes restantes destas suspensões foram submetidos à secagem na temperatura de

110 °C durante 24 h, sendo as massas resultantes utilizadas para a confecção de corpos de prova.

## 2.2. Preparo dos corpos de prova, caracterização da porosidade e avaliação do manchamento

Todas as etapas seguintes foram reproduzidas exatamente como descritas nos itens 2.2. e 2.3. da Parte I do trabalho, sendo avaliados:

- corpos de prova verdes: densidade aparente ( $\rho_c$ ) e porosidade (intrusão de Hg);
- corpos de prova sinterizados: curva de gresificação (temperatura de máxima densificação ( $T_{max}$ ) com base na absorção de água ( $A$ ) e retração linear de queima ( $RLQ$ )); porosidade (aberta  $\epsilon_A$ , fechada  $\epsilon_F$  e total  $\epsilon$ ); grau de densificação ( $\phi$ );
- corpos de prova polidos: porosidade final (Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV seguida de Análise de Imagens para determinação do diâmetro médio e razão de aspecto dos poros superficiais); resistência ao manchamento (procedimentos da norma ISO 10545-14<sup>2</sup>, utilizando verde-cromo como agente manchante, acompanhados pela análise por espectrofotometria para determinação da diferença de coloração  $\Delta E^*$ ).

## 3. Resultados e Discussões

### 3.1. Parâmetros de moagem e características das suspensões

Na Tabela 2 são encontrados os parâmetros de moagem utilizados para a obtenção de suspensões com resíduos distintos, e também, os valores de  $\rho_s$  e  $\rho_R$  obtidos. Como esperado, o aumento do tempo de moagem provoca uma diminuição no percentual de partículas retidas na peneira ASTM #325, uma vez que a moagem é mais eficiente. Para F1 e F2, os tempos de moagem utilizados foram suficientes para alcançar um resíduo de 0,5% como desejado (reproduzindo o grau de cominuição da massa STD utilizado na indústria). Quanto à densidade

**Tabela 1.** Formulação da massa STD e das composições F1 e F2.

Matérias-primas	% em massa		
	STD	F1*	F2*
Feldspato	51,5	-	63,1
Argila I	18,4	38,0	-
Caulim	14,5	30,0	17,8
Argila II	4,9	10,0	5,9
Alumina	3,9	8,0	4,8
Zirconita	3,9	8,0	4,8
Frita	2,9	6,0	3,6

\*as formulações F1 (sem Feldspato) e F2 (sem Argila I) foram rebalanceadas mantendo as proporções dos demais componentes da massa STD.

**Tabela 2.** Parâmetros de moagem e densidades das suspensões.

Suspensões	Tempo de moagem (min)	Resíduo na peneira ASTM #325 (% em massa)	$\rho_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_R$ (g/cm <sup>3</sup> )
STD 0,5%	14	0,5	1,66	2,835 ± 0,001
Feldspato	21,0	2,1	1,67	2,898 ± 0,002
	18,5	4,3	1,66	2,898 ± 0,002
Argila I	12,5	8,9	1,66	2,898 ± 0,002
	16,0	1,9	1,65	2,732 ± 0,001
F1	10,5	3,5	1,65	2,732 ± 0,001
	6,5	8,9	1,65	2,732 ± 0,001
F2	12,0	0,5	1,65	2,853 ± 0,001
	14,5	0,5	1,67	2,896 ± 0,002

aparente das suspensões  $\rho_s$ , não houve variações expressivas já que o volume de água e a massa de sólidos utilizados no preparo das mesmas foram constantes. Foram estabelecidos os seguintes códigos para as amostras na tentativa de facilitar a identificação das mesmas ao longo do trabalho:

- **Fdsp 2,1%**: suspensão de Feldspato com resíduo de 2,1% + F1;
- **Fdsp 4,3%**: suspensão de Feldspato com resíduo de 4,3% + F1;
- **Fdsp 8,9%**: suspensão de Feldspato com resíduo de 8,9% + F1;
- **Arg 1,9%**: suspensão da Argila I com resíduo de 1,9% + F2;
- **Arg 3,5%**: suspensão da Argila I com resíduo de 3,5% + F2;
- **Arg 8,9%**: suspensão da Argila I com resíduo de 8,9% + F2.

Adicionalmente, os resultados da massa **STD 0,5%** (apresentados na Parte I) foram utilizados para efeito de comparação, uma vez que representam as características encontradas em uma massa industrial em condições mais próximas da realidade.

### 3.2. Efeito da moagem sobre a DTP

As Figuras 1a e 2a mostram os gráficos de DTP obtidos para as suspensões de Fdsp e Arg (com distintos resíduos de moagem), respectivamente.

Nota-se que o aumento do grau de moagem provoca a redução do tamanho médio das partículas maiores que 1  $\mu$ m do Feldspato e da Argila I (Tabela 3 e Figuras 1a e 2a). Para a Argila I os resultados indicaram que a moagem realizada reduziu efetivamente o tamanho das partículas mais finas (menores que 1  $\mu$ m).

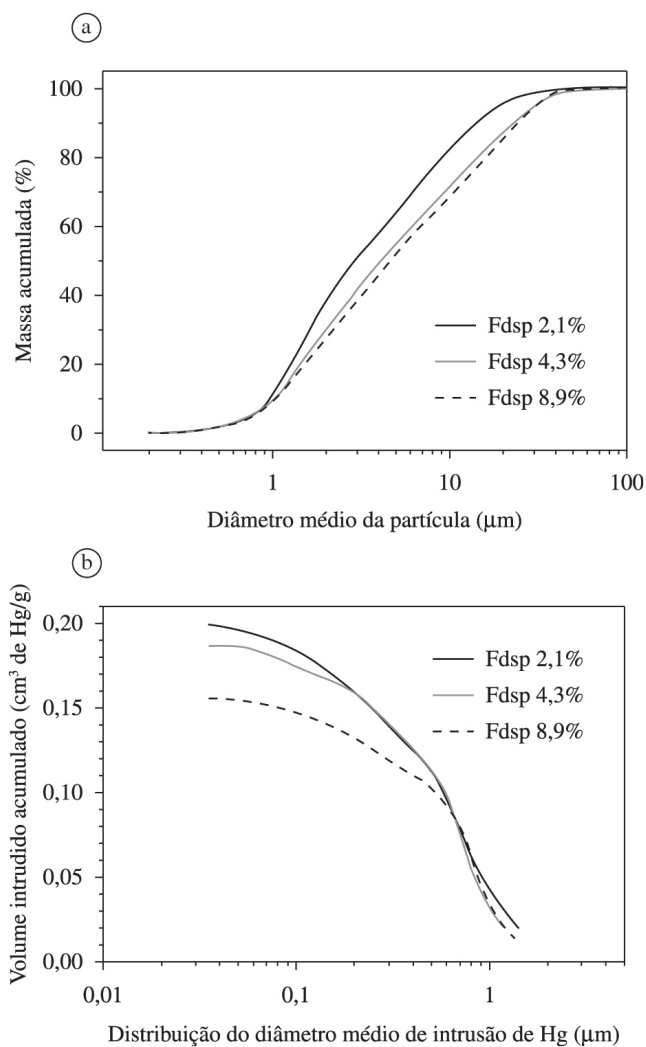
Na Tabela 4, nota-se que os valores de  $D_{50}$  (associados à eficiência do processo de moagem) das suspensões Fdsp são maiores do que os apresentados pelas suspensões Arg, o que confirma a maior facilidade na moagem das partículas da Argila I em relação às partículas do Feldspato, para resíduos de moagem semelhantes.

### 3.3. Efeito da DTP sobre a microestrutura verde

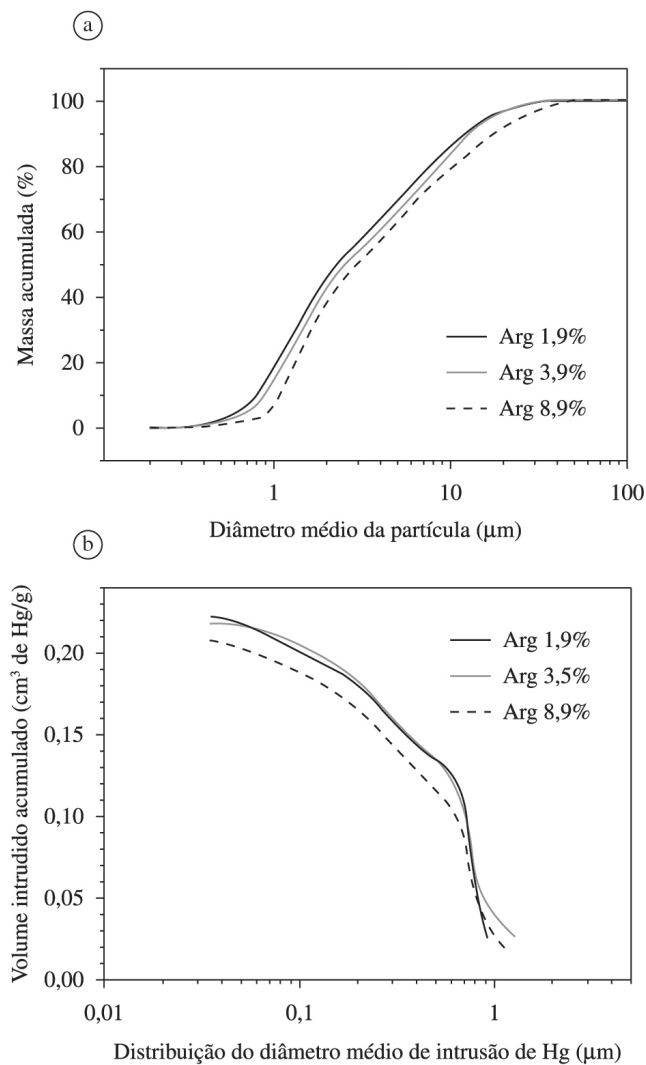
A Tabela 3 relaciona os valores de densidade aparente ( $\rho_c$ ) dos corpos de prova verdes e o volume de Hg intrudido nos mesmos. As Figuras 1b e 2b apresentam os gráficos de porosimetria de Hg de Fdsp e Arg.

O aumento no grau de densificação dos corpos de prova verdes, confirmado pelo aumento da  $\rho_c$  e pela diminuição do volume de Hg intrudido, é obtido quando se utiliza suspensões com partículas mais grosseiras. Neste sentido, a dificuldade de empacotamento da massa Arg (menor densidade aparente) é justificada pelo emprego do maior percentual de partículas finas dentre as massas analisadas.

Com respeito à distribuição de diâmetros de intrusão de Hg, nota-se que o comportamento apresentado entre os corpos de prova verdes de Fdsp 2,1%, Fdsp 4,3% e Fdsp 8,9% (Figura 1b) e Arg 1,9%, Arg 3,5% e Arg 8,9% (Figura 2b), não são muito discrepantes. Isso indica que as distintas condições de moagem utilizadas neste trabalho, provocam maiores alterações sobre o volume de poros do compacto verde do que sobre a distribuição dos seus diâmetros.



**Figura 1.** (a) DTPs do Feldspato moído em diferentes resíduos na peneira ASTM #325; (b) Distribuição do diâmetro médio de intrusão de mercúrio dos corpos de prova verdes.



**Figura 2.** (a) DTPs da Argila I moída em diferentes resíduos na peneira ASTM #325; (b) Distribuição do diâmetro médio de intrusão de mercúrio dos corpos de prova verdes.

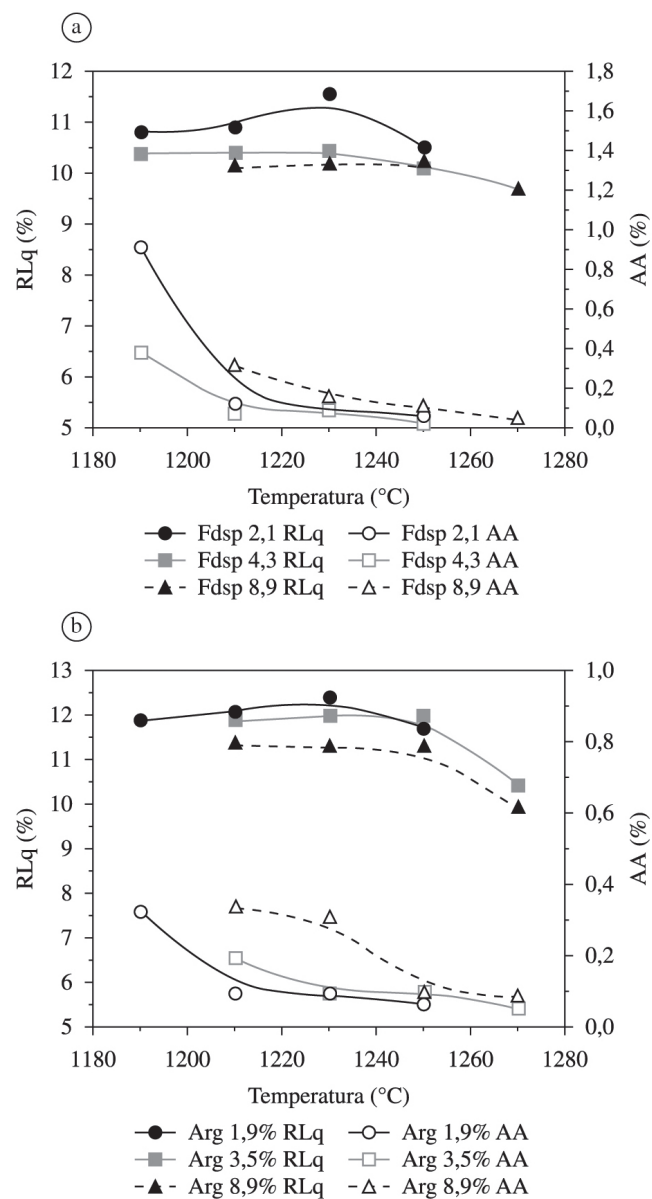
**Tabela 3.** Valores de densidade aparente ( $\rho_c$ ) e volume de Hg intrudido.

Corpos de prova verdes	$\rho_c$ (g/cm <sup>3</sup> )	Volume acumulado de Hg intrudido (cm <sup>3</sup> de Hg/g)
STD 0,5%	1,67 ± 0,01	0,206
Fdsp 2,1%	1,68 ± 0,01	0,199
Fdsp 4,3%	1,69 ± 0,01	0,197
Fdsp 8,9%	1,70 ± 0,01	0,156
Arg 1,9%	1,64 ± 0,01	0,223
Arg 3,5%	1,65 ± 0,01	0,218
Arg 8,9%	1,66 ± 0,01	0,207

**Tabela 4.** Parâmetros de avaliação das curvas de DTP.

Suspensões	D <sub>50</sub> (μm)	<10 μm (%)	<1 μm (%)
STD 0,5%	3,9	74,5	8,5
Fdsp 2,1%	3,0	82,5	9,0
Fdsp 4,3%	4,1	72,5	8,1
Fdsp 8,9%	4,8	67,7	7,8
Arg 1,9%	2,3	86,2	17,0
Arg 3,5%	2,6	84,5	13,3
Arg 8,9%	3,0	79,2	4,0

Quando se compara o padrão STD 0,5% com as demais situações encontradas em Fdsp e Arg, nota-se que o uso do Feldspato nas condições de moagem avaliadas, contribui mais para a redução do volume de poros do compacto verde do que a Argila I (Tabela 3).



**Figura 3.** Variação da retração linear de queima (RLq) e da absorção de água (AA) com a temperatura de sinterização dos corpos de prova de Fdsp (a) e Arg (b).

**Tabela 5.** Caracterização física dos corpos de prova sinterizados.

Corpos de prova	A (%)	RLq (%)	$\epsilon_A$ (%)	$\epsilon_F$ (%)	$\epsilon^a$ (%)	$\phi$
STD 0,5%	0,12 ± 0,04	11,7 ± 0,2	0,21 ± 0,09	9,42 ± 0,12	9,63 ± 0,10	0,92
Fdsp 2,1%	0,09 ± 0,00	11,6 ± 0,1	0,22 ± 0,05	8,44 ± 0,07	8,66 ± 0,06	0,93
Fdsp 4,3%	0,09 ± 0,00	10,5 ± 0,0	0,21 ± 0,06	10,60 ± 0,07	10,81 ± 0,07	0,91
Fdsp 8,9%	0,10 ± 0,00	10,2 ± 0,0	0,26 ± 0,10	12,91 ± 0,10	13,17 ± 0,10	0,89
Arg 1,9%	0,09 ± 0,01	12,4 ± 0,2	0,28 ± 0,11	8,58 ± 0,13	8,86 ± 0,12	0,93
Arg 3,5%	0,10 ± 0,00	12,0 ± 0,1	0,24 ± 0,08	10,07 ± 0,06	10,31 ± 0,07	0,91
Arg 8,9%	0,09 ± 0,00	11,2 ± 0,1	0,21 ± 0,05	11,45 ± 0,15	11,66 ± 0,11	0,90

<sup>a</sup>O valor de  $\rho_r$  obtido para o cálculo de  $\epsilon$  foi de 2,690 g/cm<sup>3</sup>.

### 3.4. Sinterização dos corpos de prova

Na Figura 3 são encontradas as curvas de gresificação dos corpos de prova de Fdsp (Figura 3a) e Arg (Figura 3b). Nota-se que as maiores densificações (menor absorção de água e maior retração linear) foram obtidas nas seguintes  $T_{max}$ : Fdsp 2,1% = 1230 °C, Fdsp 4,3% = 1230 °C, Fdsp 8,9% = 1250 °C, Arg 1,9% = 1230 °C, Arg 3,5% = 1250 °C e Arg 8,9% = 1250 °C.

Vale destacar que em relação ao padrão STD 0,5% ( $T_{max}$  = 1200 °C)<sup>1</sup>, o uso de partículas mais grosseiras de Feldspato e Argila I provocou o aumento gradual de  $T_{max}$ , conforme aumenta o resíduo de moagem, tornando a massa do produto menos reativa.

### 3.5. Caracterização física dos corpos de prova sinterizados

Foram selecionados corpos de prova de Fdsp e Arg que haviam sido sinterizados na  $T_{max}$  (Figura 3), para serem submetidos à caracterização física. Os valores de  $A$ ,  $RLq$ ,  $\epsilon_A$ ,  $\epsilon_F$ ,  $\epsilon$  e  $\phi$  encontrados são apresentados na Tabela 5.

Para as massas Fdsp e Arg, nota-se que o uso de partículas mais grosseiras causa a redução da  $RLq$  e o aumento da  $\epsilon_F$ . Isso indica que a diminuição do grau de densificação  $\phi$  dos corpos de prova é provocada pela menor reatividade das massas.

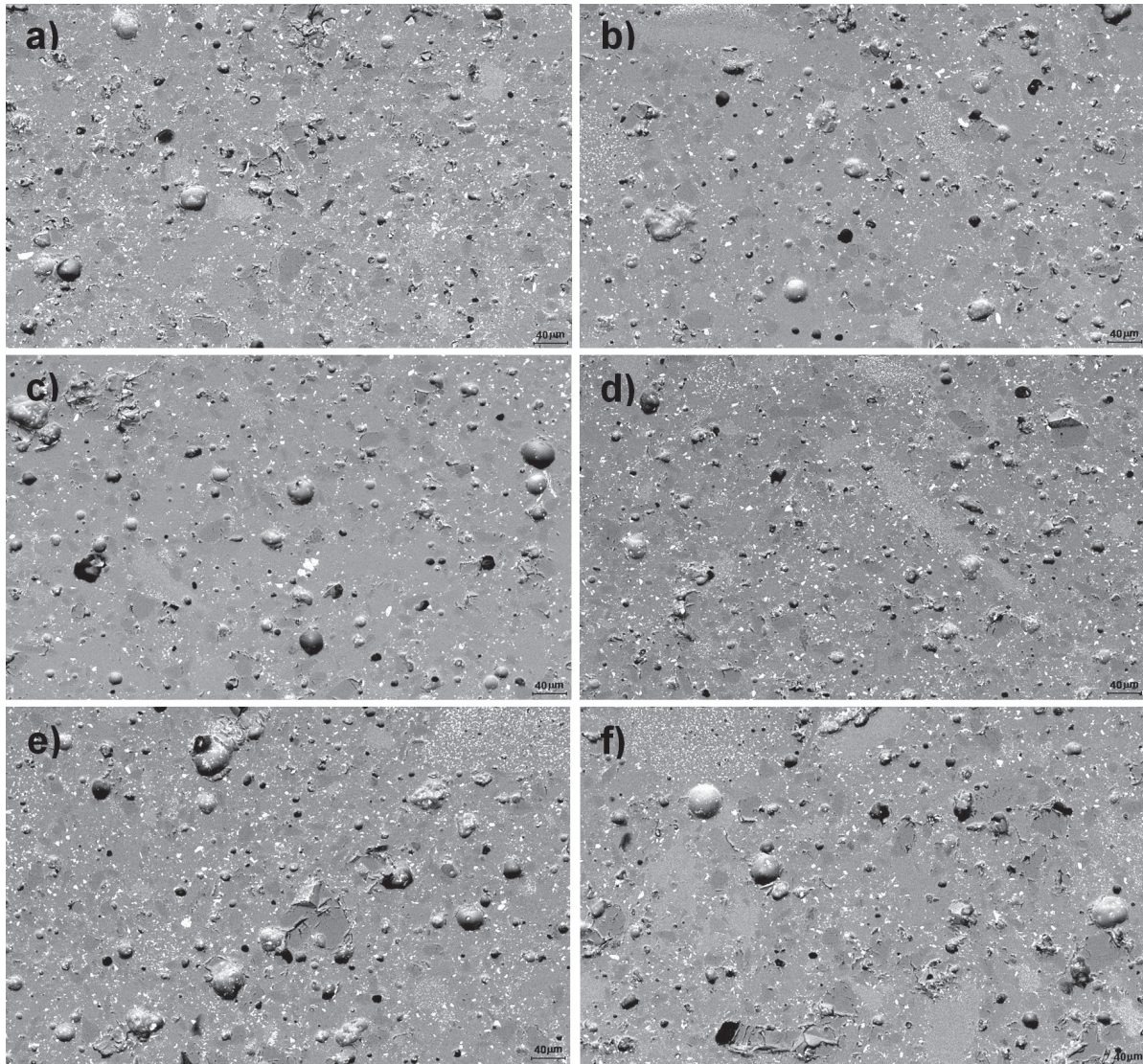
Quando a porosidade do padrão Mass 0,5% é comparada com as apresentadas pelas massas Fdsp e Arg, verifica-se que existem duas situações nas quais houve redução de  $\epsilon_F$  e  $\epsilon$ , com ligeiro incremento de  $\phi$ : Fdsp 2,1% e Arg 1,9%.

### 3.6. Análise de imagens e manchamento

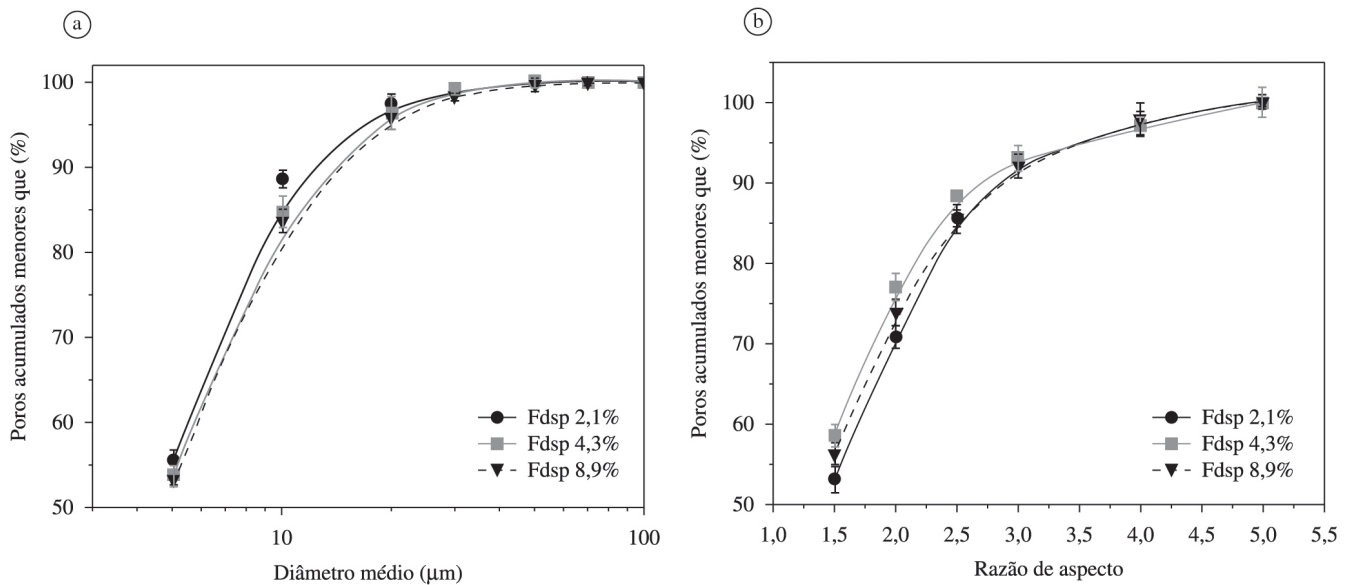
Na Figura 4 são encontradas as micrografias obtidas no MEV das superfícies dos corpos de prova polidos de Fdsp (Figura 4a, b e c) e Arg (Figura 4d, e e f). As Figuras 5 e 6 mostram os resultados das análises de imagens das superfícies polidas de Fdsp e Arg, respectivamente, sendo evidenciados o diâmetro médio de poros (Figuras 5a e 6a) e a razão de aspecto (Figuras 5b e 6b) em função do percentual de poros acumulados. A Tabela 6 apresenta os percentuais correspondentes à área de poros da superfície polida e os valores de  $\Delta E^*$  obtidos após o ensaio de manchamento.

Observa-se nos gráficos das Figuras 5 e 6 que o aumento do tamanho das partículas implicou no incremento do diâmetro médio dos poros, acompanhado pela área ocupada pelos mesmos e os valores de  $\Delta E^*$ . Sendo assim, maiores valores de resíduos de moagem contribuem para a obtenção de superfícies mais susceptíveis ao manchamento. Com relação à tendência ao formato esférico, não houve grandes variações entre as amostras avaliadas.

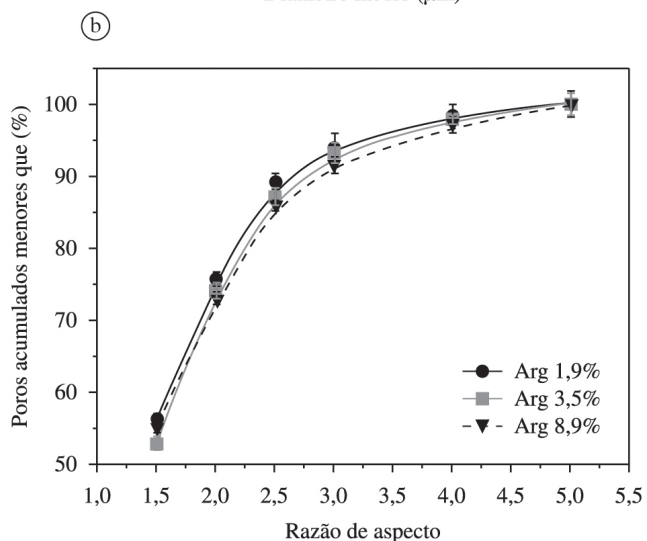
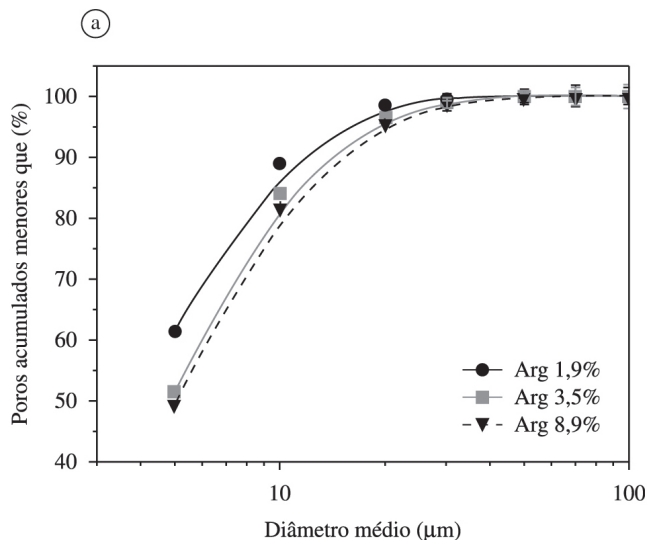
As massas Fdsp 2,1% e Arg 1,9% apresentaram resultados ligeiramente melhores que o padrão STD 0,5%, uma vez que os valores de  $\Delta E^*$  obtidos foram menores. Isso indica que uma moagem menos controlada do Feldspato e da Argila I, em relação ao padrão STD 0,5%, com resíduos de aproximadamente 2,0%, pode ser viável. Neste caso, os valores de  $\Delta E^*$  parecem ter relação direta com a área de poros, pois nos dois casos citados a área de poros quantificada foi menor que a apresentada por STD 0,5%.



**Figura 4.** Micrografias obtidas no MEV das superfícies dos corpos de prova polidos: Fdsp 2,1% (a), Fdsp 4,3% (b), Fdsp 8,9% (c), Arg 1,9% (d), Arg 3,5% (e) e Arg 8,9% (f).



**Figura 5.** (a) Distribuição de diâmetros de poros; e (b) Distribuição dos valores de razão de aspecto dos poros – Superfície dos corpos de prova polidos de Fdsp.



**Figura 6.** (a) Distribuição de diâmetros de poros; e (b) Distribuição dos valores de razão de aspecto dos poros – Superfície dos corpos de prova polidos de Arg.

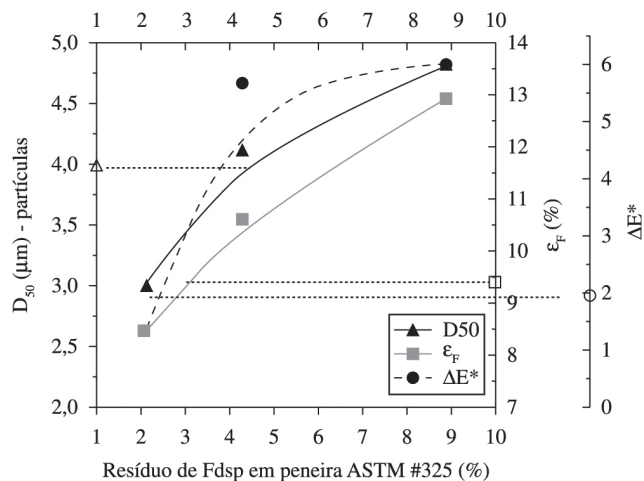
**Tabela 6.** Resultados de análise de imagens e  $\Delta E^*$ .

Corpos de prova polidos	Poros por unidade de área (%)	$\Delta E^*$
STD 0,5%	4,51 ± 0,40	1,93
Fdsp 2,1%	4,32 ± 0,76	1,34
Fdsp 4,3%	5,51 ± 0,64	5,77
Fdsp 8,9%	6,71 ± 0,93	6,12
Arg 1,9%	4,48 ± 0,48	1,85
Arg 3,5%	6,23 ± 0,71	2,90
Arg 8,9%	7,57 ± 0,66	4,27

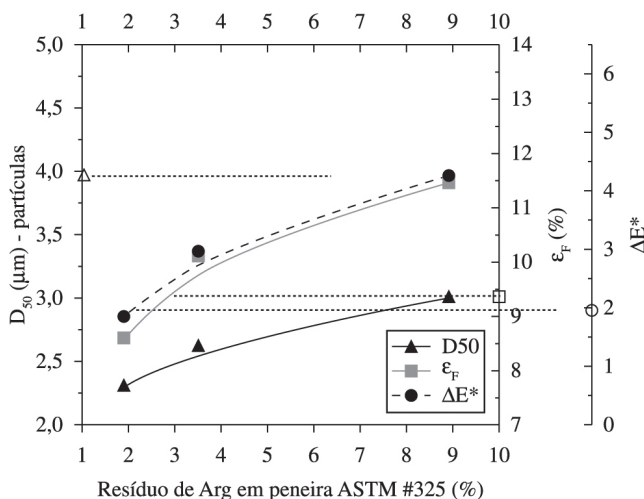
### 3.7. Relação entre a DTP e as propriedades após a sinterização

O efeito causado pelo uso de tamanhos de partículas diferenciados do Feldspato e da Argila I, com relação à formação de poros fechados e a tendência ao manchamento, pode ser avaliado através das Figuras 7 e 8, respectivamente.

A maneira mais adequada de avaliar os resultados apresentados nas Figuras 7 e 8 consiste em compará-los àqueles obtidos para o padrão STD 0,5%. Para isso, foram inseridos símbolos específicos



**Figura 7.** Variação de  $D_{50}$ ,  $\epsilon_F$  e  $\Delta E^*$  de acordo com os resíduos de moagem de Fdsp.



**Figura 8.** Variação de  $D_{50}$ ,  $\epsilon_F$  e  $\Delta E^*$  de acordo com os resíduos de moagem de Arg.

sobre os eixos dos gráficos, que destacam os valores de  $D_{50}$ ,  $\epsilon_F$  e  $\Delta E^*$  encontrados para a massa STD 0,5%. Sugere-se que as figuras sejam avaliadas da seguinte forma: quanto menor a inclinação das curvas menor é o efeito causado pelo aumento do resíduo de moagem sobre as propriedades do material.

Neste sentido, algumas observações importantes devem ser feitas:

- O efeito causado pela variação do grau de moagem do Feldspato sobre as propriedades do material é maior do que o provocado pela Argila I. Uma pequena variação do resíduo de moagem do Feldspato pode alterar significativamente o volume de poros e a limpabilidade da superfície polida. Entretanto, a adição de Feldspato com resíduo de moagem de até 2,1% na massa de porcelanato (Fdsp 2,1%) pode ocorrer sem o comprometimento das propriedades.
- As variações do resíduo de moagem da Argila I não provocaram mudanças tão expressivas sobre as propriedades da massa como foi observado para o Feldspato. Os resultados obtidos indicaram que a adição da Argila I na massa de porcelanato avaliada é viável quando se utiliza resíduos de moagem de até 1,9% (Arg 1,9%).

#### 4. Conclusões

Após a análise dos resultados pôde-se chegar às seguintes conclusões:

- Pequenas variações do tamanho médio de partículas de Feldspato são capazes de provocar alterações significativas na microestrutura porosa da massa, e assim, modificar a resistência ao manchamento da superfície polida. No caso da Argila I, nota-se que as propriedades do material sinterizado são menos afetadas pelas variações do tamanho de partículas. Assim, é possível utilizar a Argila I na composição da massa de porcelanato avaliada com resíduo de moagem em peneira ASTM #325 de até 1,9%, e o Feldspato com resíduo de no

máximo 2,1%, sem comprometer a resistência ao manchamento.

- Uma discreta redução da intensidade das manchas em relação ao padrão STD 0,5% pode ser obtida através da adição de Feldspato e Argila I com resíduos de moagem de 2,1 e 1,9%, respectivamente.

#### Referências

1. ALVES, H. J.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Microestrutura porosa do porcelanato polido – Parte 1: Efeito do Tamanho de Partículas da Massa sobre o Manchamento. *Cerâmica Industrial*, v. 18, n. 2, 2012.
2. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 10545-14**: Ceramic Tiles – Part 14: Determination of resistance to stains. ISO, 1997.